

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003079

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-042957
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

18.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 2 9 5 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 2 9 5 7]

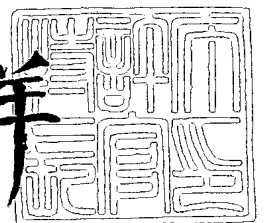
出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-1119
【提出日】 平成16年 2月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/86
H01M 4/88

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 角谷 聡

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 川原 竜也

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 村手 政志

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 加治 敬史

【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100091096
【弁理士】
【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】
【識別番号】 100105463
【弁理士】
【氏名又は名称】 関谷 三男

【選任した代理人】
【識別番号】 100099128
【弁理士】
【氏名又は名称】 早川 康

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008268
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0308897

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

膜電極接合体を構成する基材に電極粉体を静電付着させて触媒層を形成する方法であって、基材に対して非接触状態にスクリーンを配置し、基材とスクリーン間に電圧を印加しておき、スクリーン上に供給されることにより帯電した電極粉体を弾性体で押し付けることによって、静電気力と弾性体の押し出し力の双方により、電極粉体を基材側に飛翔させて付着させる行程を少なくとも含むことを特徴とする膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する方法。

【請求項 2】

弾性体として弾性材料で作られたフィードローラを用い、電極粉体を基材側に飛翔させて付着させる工程は、電極粉体をフィードローラに付着させる行程と、電極粉体を付着したフィードローラをスクリーンに押し付けながら転動させる行程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する方法。

【請求項 3】

電極粉体をフィードローラに付着させる行程は電極粉体を帯電する行程を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する方法。

【請求項 4】

基材が電解質膜またはガス拡散層である請求項 1～3 のいずれかに記載の膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する方法。

【請求項 5】

膜電極接合体を構成する基材へ電極粉体を静電付着させて触媒層を形成する装置であって、基材に対して非接触状態にスクリーンを保持する手段、基材とスクリーン間に電圧を印加する手段と、スクリーン上に電極粉体を供給する手段と、スクリーン上に供給された電極粉体を基材に向けて押し付ける手段、とを少なくとも備え、静電気力と弾性体の押し出し力の双方により、電極粉体を基材側に飛翔させて付着させることを特徴とする膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する装置。

【請求項 6】

電極粉体を収容したホッパーと、ホッパーの出口側に取り付けたフィードローラとを備え、フィードローラはスクリーンに圧接した状態で転動できるようになっており、該フィードローラが、スクリーン上に電極粉体を供給する手段とスクリーン上に供給された電極粉体を基材に向けて押し付ける手段とを構成することを特徴とする請求項 5 に記載の膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する装置。

【請求項 7】

ホッパー内に収容した電極粉体を帯電させる手段をさらに備えることを特徴とする請求項 6 に記載の膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する装置。

【請求項 8】

基材が電解質膜またはガス拡散層である請求項 5～7 のいずれかに記載の膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する方法と装置

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池、特に、固体高分子型燃料電池に用いられる膜電極接合体における基材（電解質膜またはガス拡散層）に触媒層を形成する方法とその装置に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、イオン交換膜からなる電解質膜とこの両面に配置される触媒層およびガス拡散層からなる膜電極接合体（MEA:Membrane-Electrode Assembly）と、膜電極接合体に積層されるセパレータなどを備える。触媒層は最初に電解質膜側に形成される場合もあり、最初にガス拡散層側に形成される場合もある。前者の場合には、基材である電解質膜に形成した触媒層に対してガス拡散層を加熱加圧して積層することにより膜電極接合体とされ、後者の場合には、電解質膜の両面に触媒層が面するようにしてガス拡散層を積層することにより膜電極接合体とされる。

【0003】

触媒層は白金担持カーボンのような電極粉体（触媒担持導電体）を含み、上記のように電極粉体を基材である電解質膜あるいはガス拡散層に配置して触媒層を形成する方法としては、電極インクを、印刷、ローラコート、スプレーなどにより基材に塗布する、いわゆる湿式塗布方法が従来から行われてきた。近年になり、静電気力や気体（キャリアーガス）の流れを利用して、電極粉体を基材である電解質膜またはガス拡散層に向けて飛翔させて直接付着させる乾式方法も採用されつつある。

【0004】

静電気力を利用した乾式方法により連続的に膜電極接合体を製造する方法として、特許文献1（特開2003-163011号公報）が提案されている。ここでは、電極粉体を所定パターンでドラム上に塗布し帯電させ、それを連続供給される電解質膜に静電気力を利用して転写し、次いで加熱加圧して定着するようにしている。特許文献2（特開2002-367616号公報）には、電極粉体である白金担持カーボンを帯電させて、転写パターンをコントロールする制御ブレードを介してパターンニングしながらローラ上に堆積させ、その後電解質膜に転写、定着して膜電極接合体とする技術が記載されている。

【0005】

【特許文献1】特開2003-163011号公報

【特許文献2】特開2002-367616号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは上記したように乾式法による膜電極接合体の製造を多く経験してきているが、その過程で、転写パターンが複雑な形状となったような場合に、基材である電解質膜あるいはガス拡散層に転写された電極粉体で形成される触媒層の厚みにムラが生じたり、パターンの輪郭が不明瞭となったりして、製品精度が低下する場合があることを経験した。印加電圧を高くすることによりその不都合をある程度は解消することができるが、絶縁破壊が生じるために電界を3 kV/mm以上にはできない。また、電極粉体に大電流が流れて発火する恐れもある。

【0007】

特許文献2に記載の方法では、制御ブレードに形成した穴を囲むようにして多数のリング状電極を配置し、-電位をかけた穴からは分極粉体が出ないようにし、+電位をかけた穴からのみ飛翔するような構成として、電解質膜への粉体付着部位を特定するようにしており、ほぼ均一な触媒層が形成されると期待できる。しかし、このような複雑な構成を持つ制御ブレードを形成することは可能ではあるとしても、装置のコストが高くなりメンテナンスも煩雑となるために現実的ではない。

【0008】

本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであり、従来使用されているメッシュ状のスクリーンを用いながら、静電気力により基材側に転写される触媒層の厚みムラや輪郭の崩れをきわめて少なくして、製品精度の高い膜電極接合体を得ることのできる、新規な触媒層の形成方法と装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

上記課題を解決すべく、本発明者らは静電気力を利用した乾式法による膜電極接合体の製造方法について多くの実験を行うことにより、本質的に静電気力のみによる電極粉体の飛翔では、電極粉体が付着したローラから基材（電解質膜あるいはガス拡散層、以下、本発明では双方を含めて「基材」という）へ移動するときの運動量が十分でなく、そのために、上記のような厚みムラや輪郭の崩れのような不具合が生じることを知った。そこで、基材への移動が十分ではないスクリーン上で帯電した電極粉体に弾性体を用いて基材に向けた押し出し力を付加したところ、転写パターンの厚みはそのすべてにおいて高い均一性を示し、また、輪郭の崩れも生じなかった。

【0010】

本発明は、本発明者らが得た上記の知見に基づくものであり、基本的に、膜電極接合体を構成する基材に電極粉体を静電付着させて触媒層を形成する方法であって、基材に対して非接触状態にスクリーンを配置し、基材とスクリーン間に電圧を印加しておき、スクリーン上に供給されることにより帯電した電極粉体を弾性体で押し付けることによって、静電気力と弾性体の押し出し力の双方により、電極粉体を基材側に飛翔させて付着させる行程を少なくとも含むことを特徴とする。このようにして所望形状に乾式塗布された電極粉体を基材に熱圧定着することにより、所望のパターンの触媒層を持つ基材が得られる。

【0011】

本発明の方法によれば、静電気力と押し出し力の双方によって、スクリーンから基材への電極粉体の飛翔が行われるので、低い印加電圧でもって所望の塗布パターンを得ることができる。基材とスクリーン間の電圧は0～10 kV程度、距離は1～20 mm程度が好ましく、より好ましくは、空気の絶縁破壊電界である3 kV/mmを越えないことを条件に、基材とスクリーン間の電圧を1～5 kV、距離1～10 mmの間で適宜設定する。

【0012】

後の実施例に示すように、本発明の方法を採用することにより、塗布層の厚みムラを実質的になくすることができ、また、基材とスクリーン間の距離を狭くすることにより、輪郭が鮮明となる。そのために、電極粉体の歩留まりも向上する。また、スクリーンには、従来使用されてきた単にメッシュ状のスクリーンをそのまま利用できる利点もある。

【0013】

より具体的な態様では、前記弾性体として弾性材料で作られたフィードローラを用い、電極粉体を基材側に飛翔させて付着させる工程を、電極粉体をフィードローラに付着させる行程と、電極粉体を付着したフィードローラをスクリーンに押し付けながら転動させる行程とで行うようにする。この態様では、フィードローラをスクリーン上で転動するだけで所望の塗布を終えることができ、製造工程は簡素化する。また、電極粉体がフィードローラに確実に付着するように、コロナ放電や摩擦などで電極粉体を帯電させることも、好ましい態様である。

【0014】

本発明は、上記の製造方法を好適に実施することのできる基材へ触媒層を形成するための装置をも開示する。本発明による装置は、膜電極接合体を構成する基材へ電極粉体を静電付着させて触媒層を形成する装置であって、基材に対して非接触状態にスクリーンを保持する手段、基材とスクリーン間に電圧を印加する手段と、スクリーン上に電極粉体を供給する手段と、スクリーン上に供給された電極粉体を基材に向けて押し付ける手段、とを少なくとも備え、静電気力と弾性体の押し出し力の双方により、電極粉体を基材側に飛翔させて付着させることを特徴とする。

【0015】

上記の装置において、好ましくは、電極粉体を収容したホッパーと、ホッパーの出口側に取り付けたフィードローラとを備えるようにし、フィードローラはスクリーンに圧接した状態で転動できるようになっていて、該フィードローラが、スクリーン上に電極粉体を供給する手段とスクリーン上に供給された電極粉体を基材に向けて押し付ける手段とを構成するようにされる。ホッパー内に収容した電極粉体を、コロナ放電や摩擦などで帯電させる手段を備えることは好ましく、フィードローラへの電極粉体の付着をより確実にすることができる。

【0016】

本発明において、基材としての電解質膜あるいはガス拡散層は、従来の固体高分子型燃料電池で用いられる膜電極接合体を製造するときに使用される任意のイオン交換膜からなる電解質膜あるいはガス拡散層を用いることができ、また、そこに塗布する電極粉体は、白金担持カーボンのように触媒担持導電体を適宜用いることができる。また、弾性体、特にフィードローラを構成する弾性体としては、ポリエチレン、ポリウレタンまたはそれぞれに対して発泡剤を添加したもの、さらにゴムに発泡剤を添加したものなどを用いることができる。

【発明の効果】**【0017】**

本発明によれば、膜電極接合体を構成する基材に対して触媒層を形成するに当たって、低い印加電圧でもって、厚みムラのないかつ輪郭のはっきりした所要パターンの触媒層を塗布形成することができる。そのために、製品精度が向上するばかりでなく、製造の安全性も向上し、電極粉体の歩留まりも向上する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0018】**

以下、本発明を、図面を参照しながら、基材としての電解質膜に触媒層を形成する場合の実施の形態について説明するが、ガス拡散層に触媒層を形成する場合は、基材として電解質膜に代えてガス拡散層を用いることによりも実質的に同様にして行うことができる。図1は、本発明の製造方法を好適に実施することのできる装置の一実施の形成を示す概略図であり、図2は装置の他の実施の形態を示す概略図である。

【0019】

装置Aは、ロール状に巻かれた基材（電解質膜）2を保持する巻き出しロール1と、電極粉体10が付着されかつ定着された後の基材2を巻き取る巻き取りロール3を備える。図示しない駆動手段により巻き出しロール1と巻き取りロール3は同期した回転をし、基材2は一定の速度で巻き取りロール3に巻き取られる。

【0020】

巻き出しロール1と巻き取りロール3との間には、移動する基材2を背面から支持するバックアップ材4が位置しており、前記バックアップ材4から所定距離（例えば、10m程度）離れた位置には、バックアップ材4と平行する姿勢で、メッシュ状のスクリーン5が適宜の保持手段により保持されている。そして、図示しない駆動手段によりスクリーン5はその下を移動する基材2と同期した速度で所定距離だけ基材2と同方向に移動し、その後、原位置に復帰するようになっている。スクリーン5には、基材2の上に電極粉体10を塗布（付着）しようとするパターン（すなわち、膜電極接合体での触媒層のパターン）と同じパターンの模様が例えば200メッシュのような編み目体で形成されている。スクリーン5にはSUSなどの導電性材料またはナイロンなど樹脂の絶縁材料のいずれかが用いられる。基材2の移動路であって、スクリーン5よりも下流側には、加熱ロールのような加熱圧着手段8が備えてあり、基材2に塗布された電極粉体10の定着を行う。

【0021】

スクリーン5の上にはホッパー6が位置しており、該ホッパー6には電極粉体10が充填される。また、ホッパー6の出口部分には弾性体で作られたフィードローラ7が、その回転軸心を基材2の移動方向に直交する姿勢で配置されている。この例において、フィー

ドローラ 7 の素材はポリエチレンであるが、ポリウレタンやゴムに発泡剤を添加したもので作ることにもできる。また、フィードローラ 7 は図示しない駆動手段により回転するようになっている。

【0022】

スクリーン 5 とフィードローラ 7 とは、スクリーン 5 の表面にフィードローラ 7 が圧接する状態、すなわち、フィードローラ 7 がスクリーン 5 の表面に押し付けられることにより、スクリーン 5 の接する面は潰されるように変形して、メッシュ内に部分的に入り込んだ状態と取り得るようになっている。

【0023】

さらに、装置 A は電圧印加手段 20 を備え、スクリーン 5 に 0 ～ 10 kV 程度の電圧をかけて、基材 2 とスクリーン 5 間に電界が印加されるようになっている。また、図示しないが、ホッパー 6 に収容した電極粉体 10 に帯電させる手段として、コロナ放電手段や攪拌による摩擦帯電手段などが、必要に応じて配置される。

【0024】

基材 2 である電解質膜に触媒層を形成するに際し、スクリーン 5 に電圧印加手段 20 により所要に電圧をかけておく。ホッパー 6 に電極粉体 10 を充填し、必要に応じて帯電させる。巻き込みロール 3 を駆動して基材 2 を一定速度、例えば 5 m/分で矢印方向に移送する。それに同期して所望にパターンニングされたスクリーン 5 も同じ方向に移動させ、かつ、フィードローラ 7 にも回転を与える。

【0025】

ホッパー 6 内の電極粉体 10 はフィードローラ 7 の表面に付着した状態でホッパー 6 から繰り出され、フィードローラ 7 がスクリーン 5 の表面に圧着すると同時に、電極粉体 10 はスクリーン 5 上に供給されかつ帯電した状態となる。さらにフィードローラ 7 が回転することにより、フィードローラ 7 の表面の一部はメッシュ状とされたスクリーン 5 内に入り込むようになるので、電極粉体 10 は弾性体であるフィードローラ 7 の表面で押し付けられるようになり、印可された電圧による静電気力に加えて、基材 2 側への押し出し力を受ける。

【0026】

フィードローラ 7 の回転中にホッパー 6 からスクリーン 5 上に電極粉体 10 が落下することもあるが、その場合にも、落下した電極粉体 10 はスクリーン 5 の移動によりフィードローラ 7 の下にきたときにフィードローラ 7 により押し付けられ、やはり、印可された電圧による静電気力に加えて、基材 2 側への押し出し力を受ける。

【0027】

この静電気力と弾性体の押し出し力の双方により、電極粉体 10 は基材 2 側に飛翔し付着する。付着した電極粉体 10 は、加熱圧着手段 8 を通過するときに基材 2 に定着されて安定し、触媒層 10a を形成する。その状態で基材 2 は巻き取りローラ 3 に巻き取られる。膜電極接合体の一枚分に対して電極粉体 10 の塗布（付着）が終了した時点で、スクリーン 5 は原位置に復帰し、次の塗布に備える。なお、図示の例では、一枚のスクリーン 5 を往復動させるようにしているが、複数枚のスクリーンを用いてスクリーンをローテーションさせるようにしてもよい。この態様は連続生産に好適である。

【0028】

上記のように、本発明によれば、電極粉体 10 の基材（電解質膜）2 への飛翔と付着は、静電気力と押し出し力の双方で行われるので、十分に安全な低い電圧であっても、安定した飛翔と定着を実現することかできる。そのために、形成される膜厚は一定なものとなり、輪郭もはっきりしたものとなって、製品精度は向上する。さらに、強い力で基材に向けて飛翔するので、無駄に飛散する電極粉体量を少なくすることができ、それらのことから、電極粉体 10 の歩留まりも向上する。

【0029】

上記の装置 A では基材 2 の一面にのみ電極粉体 10 を塗布して触媒層を形成するようにしたが、図 2 に示す装置は、基材 2 である電解質膜の両面に連続して電極粉体 10 を塗布

することを可能としている。ここでは、図1に示す装置Aでの巻き取りロール3に代えて送りロール3aを使用し、そこを通過する一面に電極粉体10を触媒層10aとして定着した基材2を、さらに送りロール3bを通過させることにより反転させ、該反転した基材2の触媒層10aが形成されていない反対側の面に対して、図1に示した装置Aと同じ装置Aaを用いて、電極粉体10を塗布し定着して触媒層10bとするようにしている。両面に所定のパターンで電極粉体10が触媒層10a, 10bとして定着した基材2は、装置Aaの巻き取りロール3により巻き取られる。

【実施例】

【0030】

以下、実施例と比較例により本発明を説明する。

【実施例】

図1に示した装置を用いて塗布を行った。電極粉体は、50wt%Pt/C：電解質樹脂＝2：1としてもものを用いた。塗布の目標値は、 $0.5\text{mgPt}/\text{cm}^2$ とした。装置条件としては、スクリーン－基材間の印加電圧：3kV、スクリーン－基材間の距離：10mm、スクリーンメッシュ：200メッシュ、基材送り速度：5m/分、とした。スクリーンは素材がステンレスのものを、スクリーンに対してフィードローラは全圧で100g重～1kg重で圧接させた。

【0031】

【比較例】

フィードローラとして、弾性体ではなく硬質体からなるフィードローラを用いて、実施例1と同様にして塗布テストを行った。

【0032】

【比較】

実施例と比較例で得た電解質膜に形成された触媒層について、目標塗布量に対する実際の塗布量の変化量と塗布ムラを測定した。その結果を表1に示す。また、硬質体のフィードローラの場合、電極粉体を押し出す力がなくなるために、目標塗布量まで塗布量を確保するためにフィードローラの回転数を早くして、粉体供給量を多くする必要があるために、材料歩留まりが実施例1と比較して低下した。

【0033】

【表1】

| | 実施例 | 比較例 |
|-----------|--------|------------|
| 塗布量（対目標値） | ±10%以下 | ±20% |
| 塗布（厚み）ムラ | なし | 厚さ薄さの変化が顕著 |

【0034】

表1に示すように、実施例品は均一な塗布膜が得られており、本発明の優位性が示される。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明による膜電極接合体を構成する基材へ触媒層を形成する方法を好適に実施することのできる装置の一実施の形成を示す概略図。

【図2】本発明による装置の他の実施の形態を示す概略図。

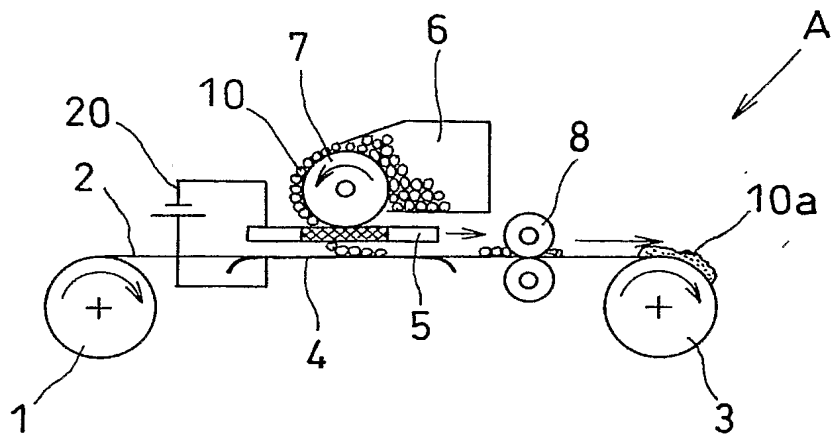
【符号の説明】

【0036】

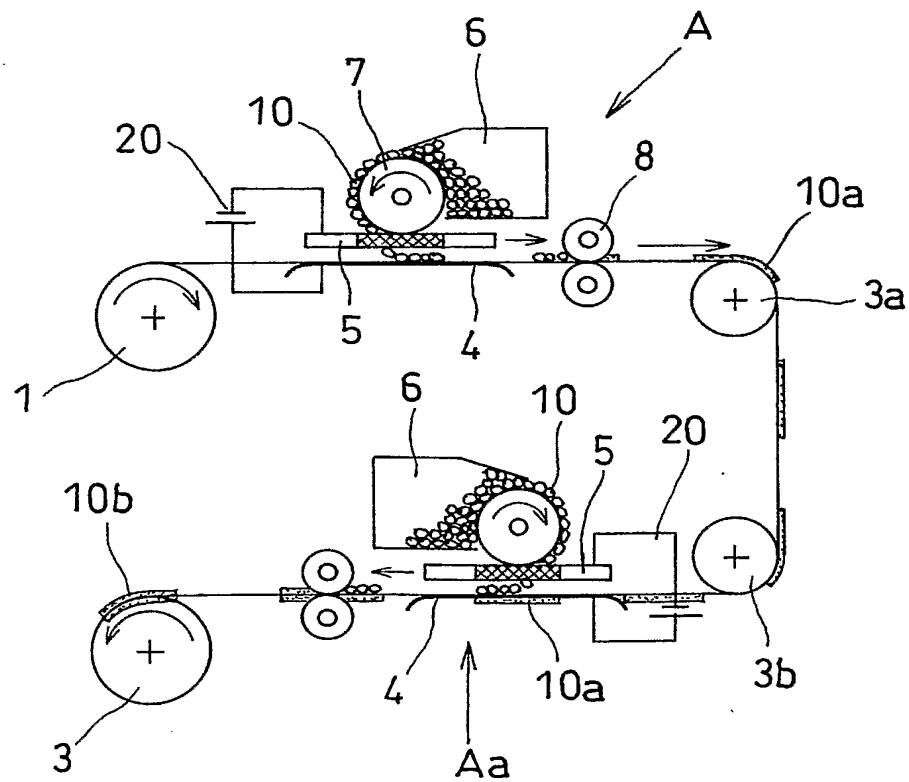
A, Aa…基材へ触媒層を形成するための装置、1…巻き出しロール、2…基材（電解質膜またはガス拡散層）、3…巻き取りロール、4…バックアップ材、5…メッシュ状の

スクリーン、6…ホッパー、7…フィードローラ、8…加熱圧着手段、10…電極粉体、
10 a, 10 b…形成された触媒層

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来使用されているメッシュ状のスクリーンを用いながら、静電気力により基材（電解質膜）側に転写形成される触媒層の厚みムラや輪郭の崩れをきわめて少なくして、製品精度の高い膜電極接合体を得る。

【解決手段】 基材 2 としての電解質膜に電極粉体 1 0 を静電付着させて触媒層を形成する装置 A において、基材 2 に対して非接触状態にスクリーン 5 を保持しておき、その間に電圧を印加する。弾性を有するフィードローラ 7 に電極粉体 1 0 を付着させて、スクリーン 5 上に圧接しながら回転する。電極粉体 1 0 は基材 2 に向けて静電気力と弾性体の押し出し力の双方により飛翔して安定的に付着する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 9 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 2 0 7]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 |
| 氏 名 | トヨタ自動車株式会社 |